

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**Filename: m1971-89**  
**Word count = 154**  
**Translated by Yukiko Otsuka Lee**  
**March 19, 2001**



Title: Japanese Laid Open Patent Publication No. 49-130500

Title of invention: Method of purifying a polymer

The present invention provides a purifying method for a polymer. A norbornene derivative that has at least one polar group or substitution group containing a polar group, or this norbornene derivative and a cycloolefin compound, has a ring-opening polymerization by a catalytic system that contains tungsten and/or molybdenum compounds and an organic aluminum compound. A system containing the resulting ring-opened polymer is treated by adding at least one compound selected from a group consisting of: alcohol compounds, phenol compounds, alkylene oxide compounds, lactone compounds, amine compounds, 1,3-diketone compounds, 1,3-keto-ester compounds, benzoin oxime compounds, salicylic acid compounds, ketone compounds, amide compounds, nitrile compounds, and annular non-conjugated polyene compounds. Afterwards, this is treated with water or with a solution containing a compound that forms a chelate bond.



(2,000円)

特 許 願

昭和48年4月18日

特許庁長官 三 夫 殿

1. 発明の名称

重合体の精製方法

2. 発明者

住所 神奈川県横浜市港北区富士塚一丁目

13-12 昭和電工社宅 105号

氏名 上 島 隆 (ほか2名)

3. 特許出願人

住所 東京都港区芝大門一丁目13番9号

名称 (200) 昭和電工株式会社

代表者 鈴木 治 雄

4. 代理人 (郵便番号 105)

居所 東京都港区芝大門一丁目13番9号

昭和電工株式会社内

氏名 (7118) 弁護士 鈴木 杏 一

特許庁  
48.4.18  
出願第二  
期 弁

# ①9 日本国特許庁 公開特許公報

①特開昭 49-130500

④3公開日 昭49.(1974)12.13

②特願昭 48-43067

②2出願日 昭48.(1973)4.18

審査請求 未請求 (全18頁)

庁内整理番号

6537 45

⑤2日本分類

26(5)M0

## 明 細 書

1. 発明の名称

重合体の精製方法

2. 特許請求の範囲

少なくとも一個の極性基もしくは極性基を含む置換体を有するノルボルネン誘導体またはこのノルボルネン誘導体とシクロオレフィン系化合物をタングステンおよび/またはモリブデンの化合物と有機アルミニウム化合物を含む触媒系で開環重合させ、得られた開環重合体を含む系にアルコール系化合物、フェノール系化合物、アルケレンオキサイド系化合物、ラクトン系化合物、アミン系化合物、1,3-ジケトン系化合物、1,3-ケト-エステル系化合物、ベンゾインオキシム系化合物、サリチル酸系化合物、ケトン系化合物、アミド系化合物、ニトリル系化合物および環状非共役ポリエン系化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物を加えて処理した後、水またはキレート結合を形成する化合物を含む水溶液で処理することを特徴とする重合体の精製方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は重合体の精製方法に関する。さらにくわしくは、「少なくとも一個の極性基もしくは極性基を含む置換体を有するノルボルネン誘導体」(以下「極性基置換ノルボルネン誘導体」と云う)またはこの極性基置換ノルボルネン誘導体とシクロオレフィン系化合物をタングステンおよび/またはモリブデンの化合物と有機アルミニウム化合物を含む触媒系で開環重合させ、得られた開環重合体を含む系に「アルコール系化合物、フェノール系化合物、アルケレンオキサイド系化合物、ラクトン系化合物、アミン系化合物、1,3-ジケトン系化合物、1,3-ケト-エステル系化合物、ベンゾインオキシム系化合物、サリチル酸系化合物、ケトン系化合物、アミド系化合物、ニトリル系化合物および環状非共役ポリエン系化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物」(以下「処理剤」と云う)を加えて処理した後、水またはキレート結合を形成する化合物を含む水溶液で処理することを特 とする重合体の精製方法に

関する。

シクロオクタン、シクロペンテン、シクロブタン、シクロオクタジエンおよびノルボルネンのごととき環状オレフィンは、ルテニウム、オスミウムおよびイリジウムなどの貴金属またはタタン、モリブデン、タングステンおよびバナジウムなどの遷移金属のハロゲン化合物を触媒の成分とし、トルエンのごととき芳香族炭化水素、*n*-ヘプタンのごととき脂肪族炭化水素、メチルアルコールのごととき低級アルコールならびに水などの溶媒中で開環重合することにより重合体を得られることが、たとえば、R. E. ラインハルト (R. E. Linehart) 著、ジャーナル オブ ポリマー サイエンス パート C (Journal of Polymer Science Part C) 第27号、第7頁～第25頁 [1969年] ならびに特公昭42-22705号 および特公昭43-7552号各公報に記載されている。

しかしながら、フランシス、W. ミッ  
およびウィリアム、P. ケアベニー (Fr.  
Micheiotti and William P. Keaveney) に

する懸濁あるいは乳化重合する方法である。

前記のことから、環状オレフィンの誘導体、特に、ノルボルネンの誘導体はある化合物がたとえある触媒系において開環重合することができたとしても、他の化合物が同一の触媒系で開環重合することが可能であることは予測することができない。

本発明者らは、すでに5-シアノービシクロ [2.2.1] -ヘプテン-2の開環重合について種々探索した結果、タタンおよび/またはバナジウムの化合物と有機アルミニウム化合物を含む触媒系では重合体は得られなかつたが、タングステンおよび/またはモリブデンの化合物と有機アルミニウム化合物を含む触媒系で開環重合することにより新規な重合体が見出され、以前に提案した (特願昭47-31755号)。

本発明者らはさらに検討し、5-シアノービシクロ [2.2.1] -ヘプテン-2以外にも、シアノ基またはシアノ基を含む置換体を有するノルボルネン誘導体が上記タングステンおよび/またはモ

リジャーナル オブ ポリマー サイエンス

パート A (Journal of Polymer Science Part A) 第3巻、第895頁～第905頁

(1965年)に報告されているごとく、その誘導体である5-クロロメチル-2-ノルボルネンはルテニウムの化合物を触媒として開環重合することにより鎖状の重合体が見出されるが、5-シアノ-2-ノルボルネン (5-シアノービシクロ [2.2.1] -ヘプテン-2) は、ルテニウム、オスミウムまたはイリジウムの化合物を触媒として開環重合を試みられたが、重合体は見出されていない。

一方、少なくとも一個のエステル基またはエステル基を含む置換体を有するビシクロ [2.2.1] -ヘプテン-2の重合体を得る方法としては、英特許第1,212,263号ならびにフランス特許第1,556,215号および同第1,550,351号の各明細書に記載されている。これらは、いずれもルテニウム、オスミウムおよびイリジウムのごととき貴金属のハロゲン化合物を触媒として、水およびアルコールのごときプロテックな溶媒を使用

リブデン化合物と有機アルミニウム化合物を含む触媒系で開環重合し、有用な新規重合体が見出され、以前に提案した (特願昭47-108902号明細書参照)。

本発明者らはさらに検討し、シアノ基またはシアノ基を含む置換体を有するノルボルネン誘導体以外にも、エステル基またはエステル基を含む置換体を少なくとも一個を有するノルボルネン置換体が上記タングステンおよび/またはモリブデン化合物と有機アルミニウム化合物を含む触媒系で開環重合することによりエステル基またはエステル基を含む置換体を有する重合体が見出され、以前に提案した (特願昭47-119785号明細書参照)。

上記のごとく少なくとも一個の極性基または極性基を含む置換体を有するノルボルネン誘導体の開環重合体を製造するために、触媒としてタングステンおよび/またはモリブデンの化合物と有機アルミニウム化合物を使用した場合、得られる開環重合体中にタングステンおよびモリブデンの化

合物と有機アルミニウム化合物が残存する。したがって、これらの金属の化合物により製造された開環重合体は暗緑色または褐色に着色するから、そのままフィルムやその他の成形物に成形加工することは好ましくない。

エチレンおよびプロピレンのごとき $\alpha$ -オレフィンを有機アルミニウム化合物と遷移金属化合物を主成分とする触媒系で重合した後、得られる重合体中に残存する触媒を除去するため、アルコールで処理する方法が提案されている(特公昭33-6100号公報参照)。しかしながら、この方法で処理された重合体は必ずしも満足に重合体中に残存する触媒が除去されないため、重合体溶液を水またはキレート結合を形成する化合物の水溶液で処理する方法が提案されている(特公昭35-13046号公報参照)。

さらに、モリブデンまたはタングステンの塩と周期律表のIa~III族の元素の有機化合物またはハロゲン化物、炭素、場合により共触媒としての酸素含有ハロゲン化合物よりなる触媒組成物で

シクロアルケンを重合し、得られる重合体中に残存する触媒を水、アルコール類もしくは有機酸で不活性化し、ついでキレート結合を形成する化合物(たとえば エタノールアミン)を添加した後、通常の方法、すなわち、低級アルコールで沈澱あるいは湯水中に重合体溶液を入れ、重合体を析出させる方法が提案されている(特開昭48-678号公報参照)。しかしながら、極性置換ノルボルネン誘導体ポリマーの場合には、後記するとく、上記の方法で重合体中に残存する触媒の除去は必ずしも満足なものではなく、また重合体中に微量に残存する触媒のため、重合体を加熱したりまたは長い期間放置することにより変色を生じる。

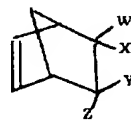
本発明者らは前記の触媒系を用いて極性置換ノルボルネン誘導体またはこの誘導体とシクロオレフィンを開環重合した後、得られる開環重合体中に残存する触媒の除去について種々探索した結果、水と分離層を形成するこの開環重合体溶液に処理剤を加えて処理した後、水またはキレート形成化

合物を含む触媒残査を抽出し、しかるのちに適当な方法(たとえば 再沈澱、スチームストリッピング)で重合体を分離することによりほとんど完全に変色しない重合体が得られることを見出し、本発明に到達した。

本発明は特公昭35-13046号公報に記載された水またはキレート結合を形成する化合物の水溶液を用いて金属化合物の抽出を行なう前に、適当な処理を行なうことにより、触媒残査を水、空気(湿気、酸素)に対して安定化させ、かつ抽出され易い型に変化させるものである。極性置換ノルボルネン誘導体の開環重合体の場合は、触媒成分と相互作用のある置換体(極性基または極性基を含む置換体)を有するから、実用可能な重合体を得るためには、単なる抽出のみでは完全に触媒残査を除去することはむづかしい。また前処理を行なうことにより水および空気に対して安定化させることは、実施の再現性を著しく高め、したがって、実用的な価値が高い。単に前処理し、本発明以外の方法(たとえば、非溶媒による沈澱

法、湯水中に重合体溶液を入れ、重合体を析出させる方法、スチームストリッピング法)で重合体を分離したのでは稍製効果が悪い。

本発明において単量体として使用される極性置換ノルボルネン誘導体は、一般式



(ただし、W、X、YおよびZは水素またはシアノ基、エステル基、ケトン基、エーテル基、ケトン基およびハロゲンのごとき極性基もしくはそれらを含む置換基または炭素数1~20のアルキル基、アルケニル基、アリル(aryl)基およびアラルキル基からなる群からえらばれた炭化水素基であるが、少なくとも一つは極性基または極性基を含む置換基である)で示されるものである。

上記シアノ基を含む置換基としては、シアノメチル基、シアノエチル基、シアノプロピル基、シアノイソプロピル基および

ω-シアノ-α-ヘプタール基があげられる。エステル基またはエステル基を含む置換基としては、メトオキシカルボニル基、プロポオキシカルボニル基、ブトオキシカルボニル基、フェノオキシカルボニル基、アセトオキシ基、プロピオキシ基、ステアロオキシ基、アセトオキシメチル基、ステアロオキシメチル基、γ-アセトオキシプロピル基、ω-メトオキシカルボニル-α-ヘプタール基があげられる。エーテル基またはエーテルを含む置換基としては、メトオキシ基、イソプロポオキシ基、ノ-ブトオキシ基、メトオキシメチル基、ノ-ブトオキシメチル基、シクロヘキソキシ基およびフェノキシ基があげられる。ケトン基またはケトン基を含む置換基としては、アセチル基、イソプロピオニル基、シクロヘキシルカルボニル基、ベンゾイル基およびアクリロイル基があげられる。ハロゲンを含む置換基としては、クロロメチル基、クロロプロピル基、ブromoメチル基およびヨードメチル基があげられる。また炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ノ-ブチル基、

イソブチル基、オクチル基、フェニル基、シクロヘキシル基および2-オクテニル基があげられる。

前記の極性基または極性基を含む置換基を有するノルボルネン誘導体は、シクロペンタジエンとニトリル基、エステル基、エーテル基、ケトン基およびハロゲンを含むビニル化合物をディールス-アルダー (Diels-Alder) 反応させることによつて合成することができる [エッチ、エル、ホルメス (H. L. Holmes) 著、オルガニックリアクション (Organic Reaction) 第4巻、第60頁、第173頁、1948年、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ社 (John Wiley and Sons, Inc.) 発行、参照] が、シクロペンタジエンと上記のごとき極性基または極性基を含む置換基を有するビニル化合物を反応させることによつて合成することもできる。

この反応において使用されるニトリル基またはニトリル基を含む置換基を有するビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、α-α-オクチルアクリロニトリル、ビニリ

デンシアナイド、フマロニトリル、マレオニトリル、アリルシアナイド、ケイ皮酸ニトリルおよびリノール酸ニトリルがあげられる。上記ニトリル基またはニトリル基を含む置換基を有するビニル化合物からは、それぞれ5-シアノ-β-シクロ [2,2,1]-ヘプテン-2、5-メチル-5-シアノ-β-シクロ [2,2,1]-ヘプテン-2、5-α-オクチル-5-シアノ-β-シクロ [2,2,1]-ヘプテン-2、5-β-シシアノ-β-シクロ [2,2,1]-ヘプテン-2、5-6-ジシアノ-β-シクロ [2,2,1]-ヘプテン-2、5-シアノ-6-フェニル-β-シクロ [2,2,1]-ヘプテン-2、5-α-2-オクテニル-β-シクロ [2,2,1]-ヘプテン-2、6-ω-シアノ-α-ヘプタール (または5-α-ペンタール、6-ω-シアノ-2-デセニル)-β-シクロ [2,2,1]-ヘプテン-2 が得られる。

エステル基またはエステル基を含む置換基を有するビニル化合物としては、不飽和のエステルであればいずれもよいが、代表的なものとして、ア

クリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アリル、メチルメタアクリレート、クロトン酸ヘキシル、ケイ皮酸エチル、2-デセノイック酸オクチルおよびイタコン酸ジメチルのときα、β-不飽和カルボン酸エステル系化合物、マレイン酸ジメチルおよびフマル酸ジエチルのとき1,2-ジ置換共役カルボン酸エステル系化合物、メチレンマロン酸ジブチルおよびプロピリデンマロン酸ジメチルのとき1,1-ジ置換共役カルボン酸エステル系化合物、オレイン酸メチルおよびリノール酸メチルのとき非共役不飽和カルボン酸のエステル系化合物ならびに酢酸アリル、酢酸ビニル、プロピオン酸アリルおよびステアリン酸アリルのときカルボン酸の不飽和エステル系化合物があげられる。これらのエステル基またはエステル基を含む置換基を有するビニル化合物からは、それぞれ5-メトオキシカルボニル-β-シクロ [2,2,1]-ヘプテン-2、5-エトオキシカルボニル-β-シクロ [2,2,1]-ヘプテン-2、5-ブトオキシカルボニル-β-

シクロ〔2,2,1〕-ヘプテン-2, 5-アリロキシカルボニル-ビシクロ〔2,2,1〕-ヘプテン-2, 5-メチル-5-メトオキシカルボニル-ビシクロ〔2,2,1〕-ヘプテン-2, 5-メチル-6-ヘキシロキシカルボニル-ビシクロ〔2,2,1〕-ヘプテン-2, 5-エトオキシカルボニル-5-フェニル-ビシクロ〔2,2,1〕-ヘプテン-2, 5-エトオキシカルボニルメチル-6-n-ヘキシル-ビシクロ〔2,2,1〕-ヘプテン-2, 5,6-ジメトオキシカルボニル-ビシクロ〔2,2,1〕-ヘプテン-2, 5,6-ジエトキシカルボニル-ビシクロ〔2,2,1〕-ヘプテン-2, 5,5-ジブトオキシカルボニル-ビシクロ〔2,2,1〕-ヘプテン-2, 5,5-ジメトオキシカルボニル-6-メチル-ビシクロ〔2,2,1〕-ヘプテン-2, 5-オクタノキシメチル-6-n-オクチル-ビシクロ〔2,2,1〕-ヘプテン-2および5-n-オクテニル-6-m-メトオキシカルボニル-n-ヘプタール-ビシクロ〔2,2,1〕-ヘプテン-2と5-n-ペンチル-6-m-メトオキシカルボ

ニル-2-デセニル-ビシクロ〔2,2,1〕-ヘプテン-2-混合物が得られる。

エーテル基を含む置換体を有するビニル化合物としては、メチルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、アリルメチルエーテル、アリルブチルエーテル、1,1-ジメトオキシエチレン、1,2-ジプロピオキシエチレンおよびフェニルビニルエーテルがあげられる。これらのエーテル基を含む置換体を有するビニル化合物からは、それぞれ5-メトオキシ-ビシクロ〔2,2,1〕-ヘプテン-2, 5-イソプロオキシ-ビシクロ〔2,2,1〕-ヘプテン-2, 5-n-ブトオキシ-ビシクロ〔2,2,1〕-ヘプテン-2, 5-シクロヘキソキシ-ビシクロ〔2,2,1〕-ヘプテン-2, 5-メトオキシメチル-ビシクロ〔2,2,1〕-ヘプテン-2, 5-ブトオキシメチル-ビシクロ〔2,2,1〕-ヘプテン-2, 5,5-ジメトオキシ-ビシクロ〔2,2,1〕-ヘプテン-2, 5,6-ジプロオキシ-ビシクロ〔2,2,1〕-ヘ

プテン-2および5-フェノオキシ-ビシクロ〔2,2,1〕-ヘプテン-2が得られる。

ケトン基を含む置換体を有するビニル化合物としては、メチルビニルケトン、n-ブチルビニルケトン、シクロヘキシルビニルケトン、フェニルビニルケトン、1,1-ジメチルカルボニルエチレンおよび1,2-ジブチルカルボニルエチレンがあげられる。これらのケトン基を含む置換体を有するビニル化合物からは、それぞれ5-アセチル-ビシクロ〔2,2,1〕-ヘプテン-2, 5-n-ブタノイル-ビシクロ〔2,2,1〕-ヘプテン-2, 5-ベンゾイル-ビシクロ〔2,2,1〕-ヘプテン-2, 5,5-ジアセチル-ビシクロ〔2,2,1〕-ヘプテン-2および5,6-ジブタノイル-ビシクロ〔2,2,1〕-ヘプテン-2が得られる。

ハロゲンまたはハロゲン基を含む置換体を有するビニル化合物としては、塩化ビニル、臭化ビニル、ヨ化ビニル、ビニリデンクロライド、1,2-ジクロロエチレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1-クロロプロピレン、1-

ブromoブテン-1, 2-クロロプロピレン、アリルクロライド、アリルブromaidおよびアリルアイオダイドがあげられている。これらのハロゲンまたはハロゲン基を含む置換体を有するビニル化合物は、それぞれ5-クロロ-ビシクロ〔2,2,1〕-ヘプテン-2, 5-ブromo-ビシクロ〔2,2,1〕-ヘプテン-2, 5-ヨード-ビシクロ〔2,2,1〕-ヘプテン-2, 5,5-ジクロロ-ビシクロ〔2,2,1〕-ヘプテン-2, 5,6-ジクロロ-ビシクロ〔2,2,1〕-ヘプテン-2, 5,5,6-トリクロロ-ビシクロ〔2,2,1〕-ヘプテン-2, 5,5,6,6-テトラクロロ-ビシクロ〔2,2,1〕-ヘプテン-2, 5-クロロ-6-メチル-ビシクロ〔2,2,1〕-ヘプテン-2, 5-ブromo-6-エチル-ビシクロ〔2,2,1〕-ヘプテン-2, 5-クロロ-5-メチル-ビシクロ〔2,2,1〕-ヘプテン-2, 5-クロロメチル-ビシクロ〔2,2,1〕-ヘプテン-2, 5-ブromoメチル-ビシクロ〔2,2,1〕-ヘプテン-2および5-ヨードメチル-ビシクロ〔2,2,1〕-ヘプテン-2が得ら

れる。

上記の極性基置換ノルボルネン誘導体は代表例に過ぎず、本発明を実施するにあたり、使用される極性基置換ノルボルネン誘導体(単量体)は上記のものに制約されるものではない。また各極性基置換ノルボルネン誘導体の置換基のつき方としてはエンド(endo)型およびエキソ(exo)型がある。これらの極性基置換ノルボルネン誘導体には上記の異性体が存在するが、それらは精密蒸溜により分離することが可能である。本発明において開環重合体を製造するにあたり、上記の異性体を分離してもよく、また分離しないでそのまま使用してもよい。また前記極性基置換ノルボルネン誘導体は単独で使用してもよく、二種以上を併用してもよい。

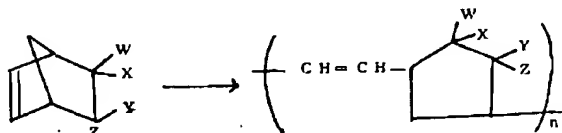
本発明において開環重合体を製造するにあたり、上記極性置換ノルボルネン誘導体のみで開環重合することにより得ることができるけれども、この誘導体とシクロオレフィンとを共重合することもできる。シクロオレフィンは無置換またはアルキ

ル基、アリル基およびアルケニル基のごとき炭化水素基もしくはハロゲンで置換された環状不飽和化合物である。環状不飽和化合物としては、シクロペンテン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロドデセン、3-メチルシクロペンテン、3-フェニルシクロペンテン、1,5-シクロオクタジエン、3-ブチルシクロペンテン、1-メチル-1,5-シクロオクタジエン、1,5,9-シクロドデカン、ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、ジメタノオクタヒドロナフタレンおよび1-クロロ-1,5-シクロオクタジエンがあげられる。共重合に使用されるこれらの環状不飽和化合物の共重合体中に占める割合は特に制限はないが、通常多くとも70モル%である。

重合体の性状は、極性置換ノルボルネン誘導体の種類、共重合に使用される単量体(環状不飽和化合物も含む)の種類および重合割合によつて大幅に変わり、硬い樹脂状物から弾性体まで変るけれども、本発明の触媒除去方法は、いかなる開環重合体に対しても適用することができる。

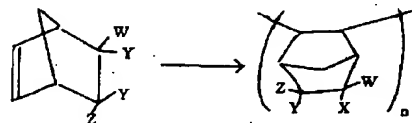
本発明において開環重合体は前記の方法で得られた各種の極性基置換ノルボルネン誘導体をタングステンおよび/またはモリブデンの化合物と有機アルミニウム化合物を含む触媒系で不活性有機溶媒中であるいは溶媒の不存在下で $-100^{\circ}\text{C}$ ~ $+200^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で開環重合することにより得ることができる。

その反応式は下記の通りである。



得られる重合体は二重結合がシスカトランスか、置換基についての相互の置換位置および立体配置などの要素により性状が異なる。

シアノ基ノルボルネン誘導体はビニレン型の形式(下式)で重合体になる可能性を有するが本発明の方法で得られる重合体とは異なる。



本発明において開環重合体を製造されるために使用される触媒系のうち、有機アルミニウム化合物は一般式  $\text{AlR}_3$  または  $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$  (ただし R はアルキル基またはアリル基であり、X は水素、ハロゲンまたはアルコキシ基であり、n は 1、1.5 または 2 である) あるいは  $\text{AlR}_3 - \text{H}_2\text{O}$  (ただしモル比で  $\text{H}_2\text{O} / \text{AlR}_3 < 1.5$  である)。

$\text{AlR}_3$  としてはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-n-プロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリーノブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムのごときトリアルキルアルミニウム、トリペンジルアルミニウム、トリフェニルアルミニウムのごときトリアリルアルミニウムがあげられる。



$AlR_2X$ としてはジエチルアルミニウムモノクロライド、ジ-n-プロピルアルミニウムモノクロライド、ジ-イソブチルアルミニウムモノクロライド、ジ-n-ブチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノプロマイド、ジエチルアルミニウムモノアイオダイドのごときジアルキルアルミニウムモノハライド、ジエチルアルミニウムモノハイドライド、ジ-n-プロピルアルミニウムモノハイドライド、ジ-イソブチルアルミニウムモノハイドライドのごときジアルキルアルミニウムモノハイドライド、ジベンジルアルミニウムモノクロライド、ジフェニルアルミニウムモノクロライド、ジベンジルアルミニウムモノプロマイド、ジトリルアルミニウムモノクロライドのごときジアリルアルミニウムモノハライド、ジエチルアルミニウムモノエトオキサイド、ジ-イソブチルアルミニウムモノブトオキサイドのごときジアルキルアルミニウムモノアルコキシドがあげられる。

$AlR_{1.5}X_{1.5}$ としては、エチルアルミニウムセ

スキクロライド、エチルアルミニウムセスキプロマイド、ジ-イソブチルアルミニウムセスキクロライドがあげられる。

$AlR_2X_2$ としては、エチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジプロマイド、プロピルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジプロマイド、エチルアルミニウムジアイオダイドのごときアルキルアルミニウムジハライド、ベンジルアルミニウムジクロライド、ベンジルアルミニウムジプロマイド、トリルアルミニウムジクロライド、フェニルアルミニウムジクロライドのごときアリルアルミニウムジハライド、エチルアルミニウムジエトオキサイドのごときアルキルアルミニウムジアルコキシドがあげられる。

トリアルキルアルミニウム-水 ( $AlR_3-H_2O$ ) 系としては、3モルの水に対し、トリアルキルアルミニウムは少なくとも2モルであり、代表例としては、トリエチルアルミニウム-水 (モル比 1:0.5) があげられる。

上記有機アルミニウム化合物のうち、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジ-n-プロピルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、ジエチルアルミニウムモノブトオキシド、トリエチルアルミニウム-水 (モル比 1:0.5) が好適である。

触媒成分のうち、タングステンおよびモリブデンの化合物としては、六塩化タングステン、五塩化タングステン、六弗化タングステン、五弗化タングステン、五塩化モリブデン、六塩化モリブデン、五弗化モリブデン、六弗化モリブデン、五臭化塩化モリブデン、五臭化モリブデンのごときハロゲン化物、タングステンオキソテトラクロライド、タングステンオキソテトラプロマイド、タングステンオキソジクロライド、モリブデンオキソテトラクロライドのごときオキソハロゲン化物、その他にモリブデンジオキソジアセチルアセトナート [ $MoO_2$

(アセチルアセトナート) $_2$ ]、タングステンヘキサアルコラート、タングステンヘキサフェノラート、テトラクロロタングステンジフェノラート、テトラクロロタングステンジアルコラート、ジクロロモリブデンジアルコラートおよびジクロロモリブデントリフェノラートがあげられるが、タングステンのハロゲン化物をアルミニウム粉末により還元することにより得られるアルミニウム-タングステンのハロゲン化物 (たとえば  $Al_4W_3Cl_{18}$ ) を用いてもよい。上記の化合物のうち、特に五塩化モリブデン、六塩化タングステンおよびタングステンオキソテトラクロライド ( $WOCl_4$ ) が適当である。

本発明において開環重合を実施するにあたり、上記タングステンまたはモリブデンの化合物 1 モルに対し、有機アルミニウム化合物は 0.1 モル以上であり、特に 0.5 モル以上が好ましい。タングステンまたはモリブデンの化合物 1 モルに対し、有機アルミニウム化合物が 0.1 モル以下では十分な重合活性が得られない。タングステンまたはモ

リブデンの化合物1モルに対し、10モルの有機アルミニウム化合物からなる触媒系で開環重合を行なつた結果、重合活性は非常に高かつた。

本発明において前記二成分系の触媒で開環重合することが可能であるけれども、第三成分を添加することにより重合活性を向上させるばかりでなく、また生成する重合体の性状を変えることができる。

第三成分としては、水、過酸化物、エポキシアイド系化合物、ハロゲン含有有機化合物、アセタール系化合物、アルコール系化合物およびオルソカルボン酸エステル系化合物があげられる。過酸化物としては、ヒューブチルパーオキシアイドのごときアルキルパーオキシアイド、ベンゾイルパーオキシアイドのごときアリルパーオキシアイド、ヒューブチルハイドロパーオキシアイドおよびクメンハイドロパーオキシアイドのごときアルキルまたはアラキルのハイドロパーオキシアイド、過酸化水素、パラ酢酸のごとき過酸およびそれらのエステル、ケトン、アルデヒドがあげられる。エポキシアイド系

化合物としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブテン-1-オキシド、エピクロロヒドリン、アリルグリシジルエーテル、ブタジエンモノオキシドがあげられる。ハロゲン含有有機化合物としては、第三級ブチルハイポライド系化合物、アリルクロライドのごときアリルハライド類、第三級ブチルクロライドのごとき第三級アルキルハライド類、ロークロロアセトンのごときハロゲン化ケトン類、2-クロロエタノールのごときハロゲン化アルコール類があげられる。アセタール系化合物としては、アセトアルデヒドジエチルアセタール、ジエトオキシメタン、アセトンジメチルアセタール、ジクロロアセトアルデヒドジメチルアセタールがあげられる。アルコール系化合物としては、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、フェノールがあげられる。オルソカルボン酸エステル系化合物としては、オルソギ酸アルキルが好適であり、特にオルソギ酸メチル、オルソギ酸エチルが好ましい。なお水も

有効な第三成分である。

添加する第三成分の量はその種類により異なるが、タングステンまたはモリブデンの化合物1モルに対し、通常0.1~6モルであり、特に0.3~3モルが好適である。

単量体に対し、添加する触媒の割合はその種類などにより異なるが、単量体100モルに対し、タングステンまたはモリブデンの化合物は、一般には0.001~20モルであり、特に0.01~5モルが好ましい。タングステンまたはモリブデンの化合物が単量体100モルに対し20モル以上では、コスト高になるばかりか、触媒の効果が向上しない（それ以上添加しても、重合活性は向上しない）。さらに開環重合終了後、重合反応系内に残存する触媒残渣の除去が容易でない（得られる重合体に触媒残渣が残存すれば、重合体に着色しており、加工する際に着色度が増すため、熱劣化の原因となる）。

本発明において開環重合体を製造するには不活性溶媒の存在下または不存在下で極性基置換ノル

ボルネン誘導体の開環重合を行なうことによりその目的を達成することができるけれども、不活性有機溶媒は使用する触媒を被毒しないものが望ましく、その代表例として、ペンタン、ヘプタン、ヘキサン、石油エーテルおよびデカンのごとき脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエンおよびキシレンのごとき芳香族炭化水素、シクロヘキサン、デカリンおよびシクロオクタンのごとき脂環族炭化水素、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジクロロプロパン、クロロホルムおよびクロルベンゼンのごときハロゲン化炭化水素ならびにジエチルエーテルおよびテトラヒドロフランのごときエーテル系化合物があげられる。本発明を不活性有機溶媒中において行なうに際し、上記溶媒を単独で使用してもよく、二種以上を併用してもよい。

触媒成分、単量体（極性基置換ノルボルネン誘導体）および不活性有機溶媒（使用する場合）の添加順序については、いろいろな方法を用いることができる。代表的な例は、不活性有機溶媒、単

量体、タングステンまたはモリブデンの化合物、ついで第三成分（添加した場合）を加え、最後に有機アルミニウム化合物を加える方法であるが、特定の触媒成分と単量体をあらかじめ混合または加熱処理することも可能である。

本発明において開環重合を実施するにあたり、タングステンおよび／またはモリブデンの化合物と有機アルミニウム化合物あるいはそれらの化合物と前記第三成分からなる触媒系で極性基置換ノルボルネン誘導体を開環重合することによりその目的を達成することが可能であるけれども、さらにエチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1のごときα-オレフィン、ブテン-2、ヘキセン-2のごとき内部オレフィン、ブタジエン、イソプレンのごとき共役ジオレフィンまたは1,4-ヘキサジエンのごとき非共役ジオレフィンを添加することにより得られる重合体の分子量を調整することができるが、一般には単量体100重量部に対し、分子量調整剤は0.01~10重量部である。

ボルネン誘導体の開環重合体を含む系に、まず処理剤を加えて処理した（以下「第一処理工程」と云う）後、水またはキレート結合を形成する化合物を含む水溶液で処理する（以下「第二処理工程」と云う）ことにより、目的を達成することができる。

第一処理工程を実施する方法は前記の方法で得られた開環重合体を含む系に処理剤を加えればよいが、溶液重合方法で上記開環重合体を製造した場合、溶液を除去することなく、直接処理剤を加えればよい。また、塊状重合（溶媒の不存在的下で重合）方法で製造した場合、未重合の単量体（極性基置換ノルボルネン誘導体）を除去することなく、さらに溶媒（たとえばトルエン、キシレン、シクロヘキサン、ドデカン、1,2-ジクロロエタン、クロルベンゼン、ジエチルエーテル）を添加し、開環重合体を溶液状にした後、処理剤を加えて処理したほうがその処理効果がすぐれている。また、その処理効果を向上するために、溶液を適当な温度に加熱に、さらに充分に攪拌したほうが

前記したごとく、本発明は不活性有機溶媒中で開環重合反応を行なつてもよく、また有機溶媒の不存在的下で、（すなわち塊状重合）を行なつてもよい。有機溶媒中で重合反応を行なう場合は、単量体100重量部に対し、使用する有機溶媒は一般には1~100重量部である。

重合反応温度は一般には-100~+200℃であり、特に-40~+100℃が好ましい。-100℃以下では充分な重合活性がないため、重合速度が非常に遅く、重合反応に長時間を要し、また不活性有機溶媒-単量体が固化する場合がある。一方、200℃以上では性質の良い重合体が得られないため実用的ではない。

重合系内はアルゴンまたは窒素のごとき不活性の雰囲気で行なうことが望ましい。重合系内に酸素および湿気（水分）が存在すると、重合触媒の成分である有機アルミニウム化合物、タングステン化合物、モリブデン化合物が変質し、再現性ある結果は期待できない。

本発明は上記の方法で得られた極性基置換ノル

望ましい。

本発明の第一処理工程において使用される処理剤は、アルコール系化合物、フェノール系化合物、アルキレンオキサイド系化合物、ラクトン系化合物、アミン系化合物、ケトン系化合物、アミド系化合物、ニトリル系化合物および環状非共役ポリエン系化合物である。

アルコール系化合物としては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソブチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、メトオキシエチルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコールおよびグリセリンがあげられる。

フェノール系化合物としては、フェノール、クレゾール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、ビス(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)メタン、ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)サルファイド、n-オクタデシルベータ(4-ヒドロキシ-3,5-tert-ブチル

フェノール)プロピオネートおよびテトラキス〔メチレン-3-(3,5'-ジ-第3級-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタンがあげられる。

アルキレンオキサイド系化合物としては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、エピクロロヒドリン、イソブチレンオキサイドおよびスチレンオキサイドがあげられる。

ラクトン系化合物としては、 $\beta$ -プロピオラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトンおよび $\epsilon$ -カプロラクトンがあげられる。

アミン系化合物としては、ブチルアミン、ジブチルアミン、トリエチルアミン、エタノールアミン、エチレンジアミン、アニリン、メチルアニリンおよびトリエチレンジアミンがあげられる。

ケトン系化合物としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、アセトフェノンおよびベンゾフェノンがあげられる。

アミド系化合物としては、N,N-ジメチルホルムアミドがあげられる。

ニトリル系化合物としては、アセトニトリル、プロピオニトリル、シクロヘキシルニトリルおよびベンゾニトリルがあげられる。

環状非共役ポリエン系化合物としては、1,5-シクロオクタジエンおよび1,5,9-シクロデカトリエンがあげられる。

これらの処理剤は一種のみ使用することができ、二種以上を併用してもよい。

上記処理剤のうち、メチルアルコール、プロピレンオキサイド、 $\gamma$ -ブチロラクトンのごとき液状のものは開裂重合体を含む溶液に攪拌しながら直接加えればよいが、フェノール、ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-terf-ブチルフェニル)サルファイドのごとき粉末状のものは前記溶媒に溶解し、この溶液を加えたほうが好ましい。また、この処理剤を添加する場合は特に割裂はないが、溶媒に含有する触媒の量、触媒の成分、処理温度、溶媒の種類、重合体の種類などにより異なるけれども、触媒(金属化合物の成分)に対し、通常、当量以上(一般には10倍量位)添加すべ

ばよい。

上記の方法で処理された第一処理工程液を水またはキレート結合を形成する化合物を含む水溶液で処理する(第二処理工程)ことにより、本発明の目的を達成することができる。

第二処理工程を行なうにあたり、キレート結合を形成する化合物としては、エチレンジアミン、テトラ酢酸、ニトリロトリ酢酸、ジエチレントリアミン、ペンタ酢酸、アンモニア酢酸、アンモニアトリ酢酸、アンモニアプロピオン酸、アミノバルビツール酸、N,N-ジ酢酸、 $\beta$ , $\beta$ , $\beta$ '-トリアミノトリエチルアミン、エチレンジアミン、テトラ酢酸、プロピレン1,2-ジアミン、テトラ酢酸、1,3-ジアミノプロパノール-2-N,N,N',N'-テトラ酢酸、ジエチレントリアミン-N,N,N',N'-テトラ酢酸、ヘキサメチレンジアミン、テトラ酢酸、シクロヘキシルアミン-N,N-ジ酢酸およびエチレンジアミン-N,N'-ジ酢酸のごときポリカルボンアミノ酸ならびにこれらのアルカリ金属塩が有効である。

その他の使用し得るキレート結合を形成する化合物としては、附与体および受容体中心を含む系内に分子内配位を介して生ずる環式構造を有するもの、たとえばサリチルアルデヒドおよび2個またはそれ以上の配位結合を形成し得る系内に分子間配位により環を形成し得る化合物である。この化合物のうち適当なものとしては、サリチルアルデヒドおよびグリシンのごとき $\alpha$ -アミノ酸、フタル酸のごとき有機ジカルボン酸、ジエチレントリアミン、トリメチレンジアミン、1,2,3-トリアミノプロパン、2,2-ビビリジル、2-アミノメチルキノリン、 $\beta$ , $\beta$ -ジアミノジエチルアミンおよびトリビリジルのごときポリアルキレンポリアミン、エタンジアミドおよびピテカテコールのような酸性ジヒドロキシ化合物、O-フェニレンジアミンおよび1,2-ビス-ジメチルアルシノベンゼンのごとき有機ジアミン、O,O'-ビフェノールのごときジヒドロキシ化合物、O-アミノフェノールのごときヒドロキシルアミンならびに $\delta$ -ビリジルヒドラジンのごときアミノビリ

ジルがあげられる。

本発明においてさらに使用し得るキレート結合を形成する化合物のうち、特に重要なものとしてヘキサメタリル酸ナトリウムおよびそのりん酸のカリウムのごとき錯合ポリりん酸塩がある。

上記キレート結合を形成する化合物は限定的なものではなく、水に溶解し、その水溶液が溶媒中における極性基置換ノルボルネン誘導体の開環重合体の溶液と混合する場合、分離し、溶媒相から触媒残渣のごとき不純物を抽出し、かつキレート結合を形成する化合物が溶媒中に残存しない物質ならばいかなるものでも使用することができる。同様にして水を第二処理工程において使用する処理剤の主要成分として使用するとき溶媒中に溶解する開環重合体に懸影響を与えないいかなる水溶性無機もしくは有機化合物も水溶液形かまたは水性懸濁液あるいは水性分散体として使用することができる。前記キレート結合を形成する化合物は本発明において使用する溶媒中にほとんど不溶性であるかまたはこれらの化合物の水に対する溶

解度に比較して極く僅かに溶解しうる程度でなければならない。

本発明において使用するキレート結合を形成する化合物の使用量は存在する触媒残渣金属成分を基準として当量またはそれ以上であり、通常10%過剰ないし4倍当量程度が好ましい。過剰分は回収したりまたは繰返して利用してもよい。キレート結合を形成する化合物は第一処理工程を行なった溶液に水溶液として加えられる。この場合、上記の一旦使用してなお過剰分を含む水溶液も使用することができる。このキレート結合を形成する化合物を含む水溶液を加えたら、よく攪拌してキレート化反応を行なわせる。このキレート化反応において加温すると、キレート結合を形成する化合物の開環重合体溶液への溶解性が増大し、さらに開環重合体溶液の粘度も減少するから好都合である。したがって、100℃以下、好ましくは40℃～70℃程度に加温するのがよい。かくして数分～数時間、通常1時間以内で反応は充分に完結する。このキレート結合を形成する化合物は前

記極性基置換ノルボルネン誘導体の開環重合体になんら侵さないから、開環重合体を実質せしめるようなことはない。

上記処理を行なつた有機溶媒相にキレート化された金属成分が残存するため、この残存する金属成分を除去するために水による抽出を行なう。水の使用量は特に制限されないが、通常重合体溶液に対し0.1～10倍容積であり、0.2～1.5倍容積が好ましい。またこの抽出温度は前記キレート化反応におけると同様、100℃以下、通常40～70℃の範囲が適用され、これによつて10～30分程度の処理で満足すべき結果が得られる。この抽出処理は1回に限定されず、2回またはそれ以上行なうこともできる。

上記の方法において生成する金属キレート化合物はそれ自体安定であるから、上記抽出操作で水と接触しても、従来、ポリオレフィンの触媒除去方法におけるごとく金属水酸化物の副生によるゲル状体の生成は全く認められず、したがって、精製された開環重合体溶液層と水性層との分離が簡

単である。

以上のごとき方法により極性基置換ノルボルネン誘導体の開環重合体を第一処理工程および第二処理工程を行なうことにより精製された開環重合体はほとんど無色の透明の重合体であるから、ポリマーの成形加工の分野において一般に行なわれている方法により、たとえば、フィルム、容器およびその他の成形品に成形加工され、それらを使用した場合にも、ほとんど着色しない製品が得られる。

以下、実施例により本発明をさらにくわしく説明する。

なお、実施例および比較例において固有粘度 ( $\eta_{sp}/C$ ) はジメチルホルムアミド中 (開環重合体の濃度 0.1 g/dl)、30℃において測定した。また得られる開環重合体中に残存するアルミニウム成分、タングステン成分およびモリブデン成分は重合体をそのまま放射化分析法により測定し〔(石森達二郎著「放射能分析」基礎分析化学講座27、第59頁～第72頁、昭和40年

11月 共立出版株式会社発行) 参照]、それぞれ  $Al_2O_3$ 、 $WO_3$  および  $Mo_2O_5$  としてあらわした。

#### 実施例 1

乾燥した後密着膜とした1.2のオートクレーブに1.2-ジクロロエタン450cc、5-シアノ-ピシクロ[2.2.1]- $\eta$ -ヘプタン-2(シアノノルボルネン)の単量体150cc(1.2モル)、0.2モル1.2の六塩化タングステン-アセタール(1:2モル比)を含有する1.2-ジクロロエタン溶液12cc(六塩化タングステン 2.4ミリモル、単量体に対し0.2モル当り)を仕込んだ後、反応系を70℃に加熱し、ジエチルアルミニウムクロライド1.19cc(9.6ミリモル)を加え、攪拌しながら5時間重合反応を行なった。重合終了後、反応系にエタノールアミン20ccおよび安定剤としてビス(2-ヒドロキシ-3-第3級-ブチル-5-メチルフエニル)メタン(吉富製薬社製、商品名 ヨシノックス2246R)を1g添加し、さらに同じ温度で30分間攪拌を続けた。その結

#### 特開 昭49-130500(12)

果、114gの重合体が得られた(ただし 全処理工程を行なった後、得られる重合体の合計量)。収率は理論値の80%である。この重合体の固有粘度は1.14であつた。この系(重合体を含有する溶液)を二つに分けた。その一つは単量体を除去するために室温においてそれぞれ約600ccの $\eta$ -ヘプタンを使用し、逆沈澱を3回行なった。そのうち、一部を分析に供するために安定剤としてビス(2-ヒドロキシ-3-第3級-ブチル-5-メチルフエニル)メタンを重合体に対して0.2重量%加え、乾燥した[得られた試料を「試料(A)」と云う]。残りは1.2-ジクロロエタンに再度溶解させ(重合体の濃度 約10重量%)、重合体に対して0.2重量%のビス(2-ヒドロキシ-3-第3級-ブチル-5-メチルフエニル)メタンを加えた後、1重量%のニトリロトリ酢酸三ナトリウムの水溶液400ccを加え、20℃において30分間激しく混合攪拌を行なった。静置した後、水層と1.2-ジクロロエタン層に分離し、水層を除去した。この操作を三四繰り返した後、

水洗を3回行ない、洗液のpHが7になつたことを確認した後、多量のメチルアルコールを加え、重合体を沈澱させ、分離した。得られた重合体に対し、0.2重量%のビス(2-ヒドロキシ-3-第3級-ブチル-5-メチルフエニル)メタンを加え、50℃で一昼夜乾燥した[得られた試料を「試料(B)」と云う]。他のサンプルは上記の精製処理操作のうち、 $\eta$ -ヘプタンの逆沈澱処理とニトリロ酢酸三ナトリウム水溶液洗浄処理を逆にした[得られた試料を「試料(C)」と云う]。この場合、 $\eta$ -ヘプタン逆沈澱のかわりに、メチルアルコールによる逆沈澱およびスチームストリッピング法により溶剤(1.2-ジクロロエタン)と単量体を除くことが可能である。その時、触媒の残量は $\eta$ -ヘプタン逆沈澱の場合と大差はない。

上記の各試料方法によつて得られた各試料中に含有するアルミニウム( $Al_2O_3$ として求めた)およびタングステン( $WO_3$ として求めた)の量ならびに各試料を180℃、荷重100kg/cm<sup>2</sup>で3分間熱プレスし、厚さ200ミクロンのシ-

トを生成し、このフィルムの色調を第1表に示す。

第 1 表

| 試料  | 触媒残量(重量%) |        | シート<br>の色調 |
|-----|-----------|--------|------------|
|     | $Al_2O_3$ | $WO_3$ |            |
| (A) | 0.24      | 0.30   | 褐色透明       |
| (B) | 0.01以下    | 0.004  | ほぼ無色透明     |
| (C) | 0.01以下    | 0.009  | ほぼ無色透明     |

#### 比較例 1

エタノールアミン処理を行なわなかつたほかは、実施例1と同様に精製処理を行なった。その結果を第2表に示す。

第 2 表

| 試料  | 触媒残量(重量%) |        | シート<br>の色調 |
|-----|-----------|--------|------------|
|     | $Al_2O_3$ | $WO_3$ |            |
| (A) | 0.53      | 0.59   | 暗緑褐色透明     |
| (B) | 0.06      | 0.05   | 黄色透明       |
| (C) | 0.10      | 0.06   | 黄色透明       |

## 比較例 2

実施例 1 と同様に開環重合を行なった後、2 容量の濃塩酸水溶液を含むメチルアルコールを用いて重量体の逆沈澱を 3 回行なった。得られた重合体は褐色透明であり、この重合体中に  $Al_2O_3$  が 0.30 重量% および  $WO_3$  が 0.31 重量% を含有していた。

## 実施例 2

実施例 1 において使用したエタノールアミンのかわりに、同じ量の  $\gamma$ -ブチロラクトンを用いたほかは、実施例 1 と同様に精製処理を行なった（なお、処理方法は試料(2)を作成した方法と同じ以下の実施例と比較例は同様）。この精製処理した重合体を実施例と同様にシートを作成した。得られたシートはほぼ無色透明であつた。この精製した重合体の  $Al_2O_3$  の含有量は 0.01 重量% 以下であり、 $WO_3$  の含有量は 0.008 重量% であつた。

## 実施例 3

実施例 1 において使用したエタノールアミンの

用いたほかは、実施例 1 と同様に精製処理を行なった。この精製処理した重合体を実施例 1 と同様にシートを作成した。得られたシートは淡黄色透明であつた。この精製した重合体の  $Al_2O_3$  の含有量は 0.01 重量% 以下であり、 $WO_3$  の含有量は 0.009 重量% であつた。

## 実施例 6

実施例 1 において使用したエタノールアミンのかわりに、同じ量のプロピレンオキサイドを用いたほかは、実施例 1 と同様に精製処理を行なった。この精製処理した重合体を実施例 1 と同様にシートを作成した。得られたシートは微黄色透明であつた。この精製した重合体の  $Al_2O_3$  の含有量は 0.01 重量% 以下であり、 $WO_3$  の含有量は 0.009 重量% であつた。

## 実施例 7

実施例 1 において使用したエタノールアミンのかわりに、同じ量のアセト酢酸エステルを用いたほかは、実施例 1 と同様に精製処理を行なった。この精製処理した重合体を実施例 1 と同様にシ-

かわりに、同じ量のアンモニア水溶液を用いたほかは、実施例 1 と同様に精製処理を行なった。この精製処理した重合体を実施例 1 と同様にシートを作成した。得られたシートは微黄色透明であつた。この精製した重合体の  $Al_2O_3$  の含有量は 0.01 重量% 以下であり、 $WO_3$  の含有量は 0.014 重量% であつた。

## 実施例 4

実施例 1 において使用したエタノールアミンのかわりに、同じ量のイソブチルアルコールを用いたほかは、実施例 1 と同様に精製処理を行なった。この精製処理した重合体を実施例 1 と同様にシートを作成した。得られたシートは微黄色透明であつた。この精製した重合体の  $Al_2O_3$  の含有量は 0.01 重量% 以下であり、 $WO_3$  の含有量は 0.012 重量% であつた。

## 実施例 5

実施例 1 において使用したエタノールアミンのかわりに、20% のビス(2-ヒドロキシ-3-第3級-ブチル-5-メチルフェニル)メタンを

トを作成した。得られたシートは淡黄色透明であつた。この精製した重合体の  $Al_2O_3$  の含有量は 0.01 重量% 以下であり、 $WO_3$  の含有量は 0.010 重量% であつた。

## 実施例 8

実施例 1 において使用したエタノールアミンのかわりに、同じ量のアセトンを用いたほかは、実施例 1 と同様に精製処理を行なった。この精製処理した重合体を実施例 1 と同様にシートを作成した。得られたシートは微黄色透明であつた。この精製した重合体の  $Al_2O_3$  の含有量は 0.01 重量% 以下であり、 $WO_3$  の含有量は 0.023 重量% であつた。

## 実施例 9

実施例 1 において使用したエタノールアミンのかわりに、同じ量の  $N,N$ -ジメチルホルムアミドを用いたほかは、実施例 1 と同様に精製処理を行なった。この精製処理した重合体を実施例 1 と同様にシートを作成した。得られたシートは微黄色透明であつた。この精製した重合体の  $Al_2O_3$  の

含有量は0.01重量%以下であり、 $WO_3$ の含有量は0.007重量%であつた。

#### 実施例 10

実施例1において使用したエタノールアミンのかわりに、同じ量のアセトニトリルを用いた場合は、実施例1と同様に精製処理を行なつた。この精製処理した重合体を実施例1と同様にシートを作成した。得られたシートは淡黄色透明であつた。この精製した重合体の $Al_2O_3$ の含有量は0.01重量%以下であり、 $WO_3$ の含有量は0.021重量%であつた。

#### 実施例 11

実施例1において使用したエタノールアミンのかわりに、同じ量の1,5-シクロオクタジエンを用いた場合は、実施例1と同様に精製処理を行なつた。この精製処理した重合体を実施例1と同様にシートを作成した。得られたシートは微黄色透明であつた。この精製した重合体の $Al_2O_3$ の含有量は0.01重量%以下であり、 $WO_3$ の含有量は0.011重量%であつた。

を作成した。得られたシートは無色透明であつた。この精製した重合体の $WO_3$ の含有量は0.002重量%であつた。

比較のために、上記の方法で得られた開環重合体をエタノールアミンで処理を行なわなかつた場合は、上記と同様に精製処理を行なつた。この精製処理した重合体を実施例1と同様にシートを作成した。得られたシートは淡黄色透明であつた。この精製した重合体の $WO_3$ の含有量は0.031重量%であつた。なお、精製しない場合の重合体(シート)は暗緑色透明であつた。

#### 実施例 14

実施例1において単量体として使用した5-シアノ-ビシクロ[2.2.1]-ヘプテン-2のかわりに、167.3g(1.2モル)の5-メチル-5-メトオキシカルボニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプテン-2を用いた場合は、実施例1と同様に開環重合を行なつた。その結果、125.5gの重合体を得られた。転化率は理論値の75%である。この重合体の固有粘度は0.74であつた。得られ

#### 実施例 12

実施例1において使用したエタノールアミンのかわりに、20gのフェノールを用いた場合は、実施例1と同様に精製処理を行なつた。この精製処理した重合体を実施例1と同様にシートを作成した。得られたシートは淡黄色透明であつた。この精製した重合体の $Al_2O_3$ の含有量は0.01重量%以下であり、 $WO_3$ の含有量は0.009重量%であつた。

#### 実施例 13

実施例1において単量体として使用した5-シアノ-ビシクロ[2.2.1]-ヘプテン-2のかわりに、159.8g(1.2モル)の5-メチル-5-シアノ-ビシクロ[2.2.1]-ヘプテン-2を用いた場合は、実施例1と同様に開環重合を行なつた。その結果、132.6gの重合体を得られた。転化率は理論値の83%である。この重合体の固有粘度は1.10であつた。得られた開環重合体を含む溶液を実施例1と同様に精製処理を行なつた。この精製処理した重合体を実施例1と同様に

開環重合体を含む溶液を実施例1と同様に精製処理を行なつた。この精製処理した重合体を実施例1と同様にシートを作成した。得られたシートは無色透明であつた。この精製した重合体の $WO_3$ の含有量は0.001重量%であつた。

比較のために、上記の方法で得られた開環重合体をエタノールアミンで処理を行なわなかつた場合は、上記と同様に精製処理を行なつた。この精製処理した重合体を実施例1と同様にシートを作成した。得られたシートは淡黄色透明であつた。この精製した重合体の $WO_3$ の含有量は0.020重量%であつた。なお、精製処理を行なわない場合、重合体(シート)は褐色透明であつた。

#### 実施例 15

実施例1において単量体として使用した5-シアノ-ビシクロ[2.2.1]-ヘプテン-2のかわりに、145.6g(1.2モル)の5-メトオキシ-ビシクロ[2.2.1]-ヘプテン-2を用いた場合は、実施例1と同様に開環重合を行なつた。その結果、90.2gの重合体を得られた。転化率は



理論値の82%である。この重合体の固有粘度は0.53であつた。得られた開環重合体を含む溶液を実施例1と同様に精製処理を行なつた。この精製処理した重合体を実施例1と同様にシートを作成した。得られたシートはほぼ無色透明であつた。この精製した重合体の $W O_3$ の含有量は0.007重量%であつた。

比較のために、上記の方法で得られた開環重合体をエタノールアミンで処理を行なわなかつた場合には、上記と同様に精製処理を行なつた。この精製処理した重合体を実施例1と同様にシートを作成した。得られたシートは黄色透明であつた。この精製した重合体の $W O_3$ の含有量は0.034重量%であつた。なお、精製処理を行わない場合、重合体(シート)は褐色透明であつた。

#### 実施例 16

実施例1において単量体として使用した5-シアノービシクロ[2.2.1]-ヘプテン-2のかわりに、1.70.1g(1.2モル)の5-クロロメチル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプテン-2を用いた

ほかは、実施例1と同様に開環重合を行なつた。その結果、131.8gの重合体を得られた。転化率は理論値の77%である。この重合体の固有粘度は0.85であつた。得られた開環重合体を含む溶液を実施例1と同様に精製処理を行なつた。この精製処理した重合体を実施例1と同様にシートを作成した。得られたシートは微黄色透明であつた。この精製した重合体の $W O_3$ の含有量は0.011重量%であつた。

比較のために、上記の方法で得られた開環重合体をエタノールアミンで処理を行なわなかつた場合には、上記と同様に精製処理を行なつた。この精製処理した重合体を実施例1と同様にシートを作成した。得られたシートは微黄色透明であつた。この精製した重合体の $W O_3$ の含有量は0.093重量%であつた。なお、精製しない重合体(シート)は、黄褐色透明であつた。

#### 実施例 17

実施例1においてニトリロトリ酢酸三ナトリウム塩水溶液による重合体溶液の処理温度を80℃

にしたほかは、実施例1と同様に精製処理を行なつた。この精製処理した重合体を実施例1と同様にシートを作成した。得られたシートは、ほぼ無色透明であつた。この精製した重合体の $W O_3$ の含有量は0.001重量%であつた。

#### 実施例 18

実施例1において5-シアノービシクロ[2.2.1]-ヘプテン-2の開環重合を行なうさいに使用した触媒系のかわりに、ジエチルアルミニウムクロライド3.6モルと六塩化タングステン1.2モルを用いたほかは(ただし六塩化タングステンの使用量は単量体に対し1.0モル%)、実施例1と同様に開環重合を行なつた。その結果、64.4gの重合体を得られた。転化率は理論値の45%である。この重合体の固有粘度は、0.43であつた。得られた開環重合体を含む溶液を実施例1と同様に精製処理を行なつた。この精製処理した重合体を実施例1と同様にシートを作成した。得られたシートは微黄色透明であつた。この精製した重合体の $W O_3$ の含有量は0.012重量%であつ

た。

比較のために、上記の方法で得られた開環重合体をエタノールアミンで処理を行なわなかつた場合には、上記と同様に精製処理を行なつた。この精製処理した重合体を実施例1と同様にシートを作成した。得られたシートは黄色透明であつた。この精製した重合体の $W O_3$ の含有量は0.81重量%であつた。なお、精製しない重合体(シート)は、暗緑色透明であつた。

#### 実施例 19

実施例1において5-シアノービシクロ[2.2.1]-ヘプテン-2の開環重合を行なうさいに使用した触媒系をジエチルアルミニウムクロライド、六塩化タングステンおよびエピクロルヒドリンのモル比を3:1:2にかえたほかは(ただし六塩化タングステンの使用量は単量体に対し0.2モル%)、実施例1と同様に開環重合を行なつた。その結果、91.7gの重合体を得られた。転化率は理論値の64%である。この重合体の固有粘度は0.94であつた。得られた開環重合体を含む解

液を実施例 1 と同様に精製処理を行なつた。この精製処理した重合体を実施例 1 と同様にシートを作成した。得られたシートはほぼ無色透明であつた。この精製した重合体の  $W O_3$  の含有量は 0.009 重量%であつた。

比較のために、上記の方法で得られた開環重合体をエタノールアミンで処理を行なわなかつた様かは、上記と同様に精製処理を行なつた。この精製処理した重合体を実施例 1 と同様にシートを作成した。得られたシートは黄色透明であつた。この精製した重合体の  $W O_3$  の含有量は 0.083 重量%であつた。なお、精製しない場合のシートは褐色透明であつた。

#### 実施例 20

実施例 1 において 5-シアノ-ビシクロ [2, 2, 1] -ヘプテン-2 の開環重合を行なうさいに使用した触媒系をジエチルアルミニウムクロライドとモリブデンジオキシアセチルアセトナート  $MoO_3 (AcAc)_2$  のモル比を 3 : 1 にかえた様かは (モリブデンジオキシアセチルアセトナートの

用した触媒系をジエチルアルミニウムクロライド、六塩化タングステンおよびベンジルパーオキシのモル比を 3 : 1 : 1 にかえた様かは (ただし六塩化タングステンの使用量は単量体に対し 0.3 モル%)、実施例 1 と同様に開環重合を行なつた。その結果、111.7% の重合体を得られた。転化率は理論値の 78% である。この重合体の固有粘度は 0.88 であつた。得られた開環重合体を含む溶液を実施例 1 と同様に精製処理を行なつた。この精製処理した重合体を実施例 1 と同様にシートを作成した。得られたシートは黄色透明であつた。この精製した重合体の  $W O_3$  の含有量は 0.074 重量%であつた。

比較のために、上記の方法で得られた開環重合体をエタノールアミンで処理を行なわなかつた様かは、上記と同様に精製処理を行なつた。この精製処理した重合体を実施例 1 と同様にシートを作成した。得られたシートは淡褐色透明であつた。この精製した重合体の  $W O_3$  の含有量は 0.325 重量%であつた。なお、精製しない重合体のシ-

使用量は単量体に対し 1.0 モル%)、実施例 1 と同様に開環重合を行なつた。その結果、61.8% の重合体を得られた。転化率は理論値の 43% である。この重合体の固有粘度は 0.32 であつた。得られた開環重合体を含む溶液を実施例 1 と同様に精製処理を行なつた。この精製処理した重合体を実施例 1 と同様にシートを作成した。得られたシートは淡黄色透明であつた。この精製した重合体の  $W O_3$  の含有量は 0.013 重量%であつた。

比較のために、上記の方法で得られた開環重合体をエタノールアミンで処理を行なわなかつた様かは、上記と同様に精製処理を行なつた。この精製処理した重合体を実施例 1 と同様にシートを作成した。得られたシートは黄色透明であつた。この精製した重合体の  $W O_3$  の含有量は 0.084 重量%であつた。なお、精製しない場合の重合体のシートは淡褐色透明であつた。

#### 実施例 21

実施例 1 において 5-シアノ-ビシクロ [2, 2, 1] -ヘプテン-2 の開環重合を行なうさいに便

トは暗褐色透明であつた。

#### 実施例 22

実施例 1 においてキレート結合を形成する化合物として使用したニトリロトリ酢酸三ナトリウム塩の 1 重量%水溶液のかわりに、同じ量の水を用いた様かは、実施例 1 と同様に精製処理を行なつた。この精製処理した重合体を実施例 1 と同様にシートを作成した。得られたシートは淡黄色透明であつた。この精製した重合体の  $W O_3$  の含有量は 0.050 重量%であつた。

比較のために、エタノールアミン処理を行なわなかつた様かは、上記と同様に精製処理を行なつた。この精製処理した重合体の  $W O_3$  の含有量は 0.190 重量%であつた。この精製処理した重合体を実施例 1 と同様にシートを作成した。得られたシートは黄色透明であつた。

#### 実施例 23

実施例 1 においてキレート結合を形成する化合物として使用したニトリロトリ酢酸三ナトリウム塩の 1 重量%水溶液のかわりに、同じ量の 1 重量

多のエチレンジアミンテトラ酢酸水溶液を用いたほかは、実施例1と同様に精製処理を行なつた。この精製処理した重合体を実施例1と同様にシートを作成した。得られたシートはほぼ無色透明であつた。この精製した重合体の $W O_2$ の含有量は0.004重量%であつた。

比較のために、エタノールアミン処理を行なわなかつたほかは、上記と同様に精製処理を行なつた。この精製処理した重合体の $W O_2$ の含有量は0.042重量%であつた。この精製処理した重合体を実施例1と同様にシートを作成した。得られたシートは黄色透明であつた。

#### 実施例 24

実施例1においてキレート結合を結成する化合物として使用したニトリロトリ酢酸三ナトリウム塩の1重量%水溶液のかわりに、同じ量の1重量%のトリポリリン酸水溶液を用いたほかは、実施例1と同様に精製処理を行なつた。この精製処理した重合体を実施例1と同様にシートを作成した。得られたシートはほぼ微黄色透明であつた。この

た。この精製処理した重合体の $W O_2$ の含有量は0.069重量%であつた。この精製処理した重合体を実施例1と同様にシートを作成した。得られたシートは灰色透明であつた。

#### 実施例 25

実施例1において単量体として使用した1.2モルの5-シアノ-ビシクロ[2.2.1]-ヘプテン-2のかわりに、1.0モル(119.2g)の5-シアノ-ビシクロ[2.2.1]-ヘプテン-2と0.2モル(18.8g)のビシクロ[2.2.1]-ヘプテン-2(ノルボルネン)を用いたほかは、実施例1と同様に開環重合を行なつた。その結果、106.2gの共重合体を得られた。転化率は理論値の77%であつた。この共重合体を実施例1と同様に精製処理を行なつた。この精製処理した共重合体の $W O_2$ の含有量は0.005重量%であつた。またこの共重合体の固有粘度は0.93であつた。この精製した共重合体を実施例1と同様にシートを作成した。得られたシートはほぼ無色透明であつた。なお、精製しない重合体のシートは緑色

精製した重合体の $W O_2$ の含有量は0.011重量%であつた。

比較のために、エタノールアミン処理を行なわなかつたほかは、上記と同様に精製処理を行なつた。この精製処理した重合体の $W O_2$ の含有量は0.135重量%であつた。この精製処理した重合体を実施例1と同様にシートを作成した。得られたシートは黄色透明であつた。

#### 実施例 25

実施例1においてキレート結合を結成する化合物として使用したニトリロトリ酢酸三ナトリウム塩の1重量%水溶液のかわりに、同じ量の1重量%のエチレンジアミン水溶液を用いたほかは、実施例1と同様に精製処理を行なつた。この精製処理した重合体を実施例1と同様にシートを作成した。得られたシートは微灰色透明であつた。この精製した重合体の $W O_2$ の含有量は0.012重量%であつた。

比較のために、エタノールアミン処理を行なわなかつたほかは、上記と同様に精製処理を行なつ

透明であつた。

#### 実施例 27

実施例1において単量体として使用した1.2モルの5-シアノ-ビシクロ[2.2.1]-ヘプテン-2のかわりに、1.0モル(119.2g)の5-シアノ-ビシクロ[2.2.1]-ヘプテン-2と0.2モル(13.6g)のシクロペンテンを用いたほかは、実施例1と同様に開環重合を行なつた。その結果、83.8gの共重合体を得られた。転化率は理論値の63%であつた。この共重合体を実施例1と同様に精製処理を行なつた。この精製処理した共重合体の $W O_2$ の含有量は0.012重量%であつた。またこの共重合体の固有粘度は0.62であつた。この精製した共重合体を実施例1と同様にシートを作成した。得られたシートは微灰色透明であつた。なお、精製しない重合体のシートは暗緑色透明であつた。

5. 添付書類の目録

- |             |     |
|-------------|-----|
| (1) 明 細 書   | 1 通 |
| (2) 願 書 附 本 | 1 通 |
| (3) 委 任 状   | 1 通 |

6. 前記以外の発明者

住所 神奈川県横浜市磯子区洋光台  
ヨコハマ イソゴ ロシコウダイ  
 6丁目36番27号  
 氏名 小林 昭一  
コバヤシ シウイチ  
 住所 神奈川県川崎市中原区宮内1350番地  
カワサキ ミナトミヤ  
 氏名 田中 深二  
タナカ カサシ